

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-008678
(43)Date of publication of application : 11.01.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/02
H01M 4/86
H01M 8/10

(21)Application number : 2000-181849

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 16.06.2000

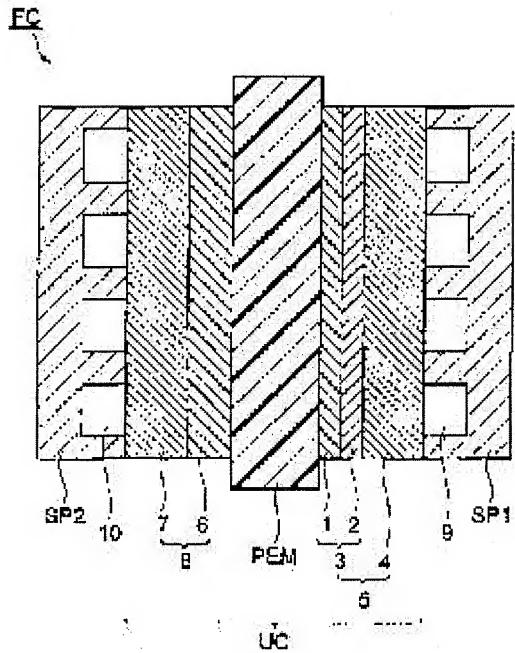
(72)Inventor : TERASONO SHINJI
YOSHITAKE MASARU
YANAGISAWA EIJI

(54) SOLID POLYMER TYPE FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid polymer type fuel cell in which an oxygen reduction reaction over-voltage in a cathode is fully reduced, generating of flooding is fully prevented and high and stable cell output can be obtained from an early stage of starting over a long period of time.

SOLUTION: The fuel cell FC has an anode 8, a cathode 5, and a polymer electrolyte membrane PEM arranged between the anode and the cathode. Furthermore, the cathode is equipped with a gas diffusion layer 4, and a catalyst layer 1 and a catalyst layer 2 which are arranged between the gas diffusion layer and the polymer electrolyte membrane. A specific resistance of a per-fluorocarbon polymer having sulfonic group contained in the catalyst layer 1 is 13 Ocm or less, and a specific resistance of a per-fluorocarbon polymer having sulfonic group contained in the catalyst layer 2 is larger than 13 Ocm.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-8678

(P2002-8678A)

(43)公開日 平成14年1月11日(2002.1.11)

(51) Int.Cl.⁷
 H 01 M 8/02
 4/86
 8/10

識別記号

F I
 H 01 M 8/02
 4/86
 8/10

テ-マコ-ト^{*}(参考)
 E 5 H 0 1 8
 H 5 H 0 2 6
 M

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2000-181849(P2000-181849)

(22)出願日 平成12年6月16日(2000.6.16)

(71)出願人 000000044
 旭硝子株式会社
 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
 (72)発明者 寺園 真二
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
 旭硝子株式会社内
 (72)発明者 吉武 優
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
 旭硝子株式会社内
 (74)代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹 (外2名)

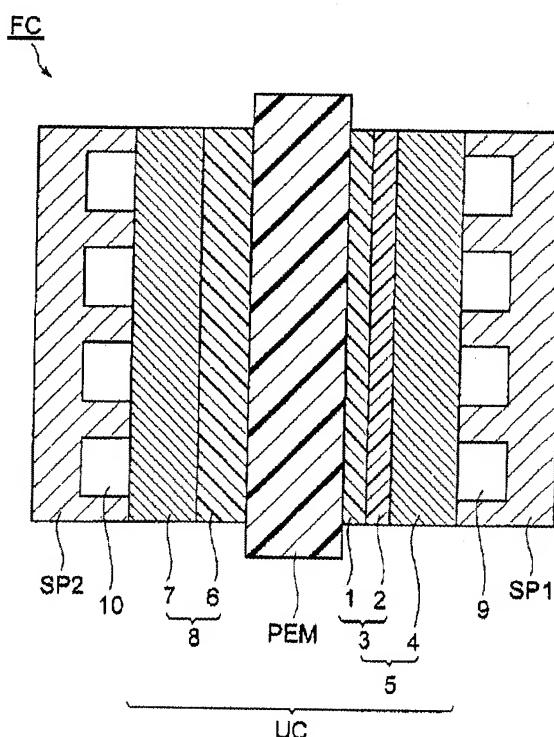
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体高分子型燃料電池

(57)【要約】

【課題】 カソードにおける酸素還元反応過電圧が十分に低減されると共にフラッディングの発生が十分に防止され、高い電池出力を起動初期から長期間にわたり安定して得ることのできる固体高分子型燃料電池を提供する。

【解決手段】 燃料電池FCは、アノード8と、カソード5と、アノードとカソードとの間に配置された高分子電解質膜PEMとを有しており、更に、カソードが、ガス拡散層4とガス拡散層と高分子電解質膜との間に配置される触媒層1と触媒層2とを備えており、触媒層1に含有されているスルホン酸基を有するパーカーフルオロカーボン重合体の比抵抗が13Ω cm以下であり、触媒層2に含有されているスルホン酸基を有するパーカーフルオロカーボン重合体の比抵抗が13Ω cmよりも大きいことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された高分子電解質膜とを有する固体高分子型燃料電池であって、

前記カソードが、ガス拡散層と、当該ガス拡散層と前記高分子電解質膜との間に配置される複数の触媒層と、を備えており、

前記高分子電解質膜に接する最内部の触媒層に含有されているスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体の比抵抗Xが $1.3 \Omega \text{ cm}$ 以下であり、前記ガス拡散層に接する最外部の触媒層に含有されているスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体の比抵抗Yが $1.3 \Omega \text{ cm}$ よりも大きいこと、を特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項2】 前記比抵抗X、及び前記比抵抗Yが、それぞれ下記式(1)～(3)の条件を同時に満たしていること、を特徴とする請求項1に記載の固体高分子型燃料電池。

$$8 \leq X \leq 1.3 \quad (1)$$

$$1.3 < Y \leq 1.5, 5 \quad (2)$$

$$1 \leq (Y - X) \leq 7, 5 \quad (3)$$

【請求項3】 前記最内部の触媒層の厚みが $1.0 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項4】 前記複数の触媒層のそれぞれにおける細孔径 $0.1 \mu\text{m}$ を超える細孔の細孔容積が $0.4 \sim 1.0 \text{ mL/g}$ であることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項5】 前記複数の触媒層のそれぞれにおける全細孔容積に対する細孔径 $0.1 \mu\text{m}$ を超える細孔の細孔容積の割合が、 $50 \sim 75 \text{ v o l. \%}$ であることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、電池反応による生成物が原理的に水であり、地球環境への悪影響がほとんどないクリーンな発電システムとして注目されている。

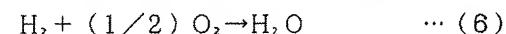
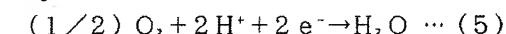
【0003】特に、高分子電解質膜を有する固体高分子型燃料電池は、(1)高いイオン導電性を有する高分子電解質膜が開発されたこと、(2)高分子電解質膜と同種或いは異種のイオン交換樹脂(高分子電解質)で被覆した触媒担持カーボン微粒子を電極触媒層の構成材料として使用し、いわゆる触媒層内の反応サイトの3次元化が図られるようになったこと等によって、電池特性が飛躍的に向上した。そして、このような高い電池特性を得られることに加え、小型軽量化が容易であることから、

固体高分子型燃料電池は、電気自動車等の移動車両や、小型コジェネレーションシステムの電源等としての実用化が期待されている。

【0004】そして、現在検討されている固体高分子型燃料電池は、その作動温度領域が高分子電解質膜の耐熱性やイオン伝導性等の制約により一般的に $50 \sim 120^\circ\text{C}$ と低く、その排熱を利用しにくいので、その実用化に向けて、特に、純水素等のアノード反応ガス利用率及び空気等のカソード反応ガス利用率の高い作動条件下において、高い発電効率、高い出力密度を得ることのできる性能が要求されている。

【0005】通常、固体高分子型燃料電池に使用されるガス拡散電極は、上記のイオン交換樹脂で被覆された触媒担持カーボン微粒子を含有する触媒層と、この触媒層に反応ガスを供給すると共に触媒層において発生する電荷を集電するガス拡散層とからなる。そして、ガス拡散電極の触媒層内には、上記の構成材料となるカーボン微粒子の二次粒子間に形成される微少な細孔からなる空隙部が存在し、当該空隙部が反応ガスの拡散流路として機能している。また、上記の触媒としては、イオン交換樹脂中において安定な白金、又は白金合金等の貴金属触媒が通常使用されている。

【0006】そして、固体高分子型燃料電池の電極活性質としては、例えばメタノールや天然ガスといった炭化水素系原燃料を水蒸気改質して生成される水素含有ガス(燃料ガス)がアノード反応ガスとして用いられ、例えば空気等の酸素含有ガスがカソード反応ガスとして用いられる。この場合、アノードにおいては、以下の(4)式に、カソードにおいては以下の(5)式に、それぞれ示す電極反応が進行し、全体として(6)式に示す全電池反応が進行して起電力が発生する。



【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の固体高分子型燃料電池においては、上記(4)式で示される水素酸化反応の過電圧に比較して(5)式で示される酸素還元反応の過電圧が非常に大きいため、高い電池出力を得ることができないという問題があった。

【0008】また、電池反応の反応速度が比較的高い作動条件のもとでは、アノードからカソードに向けて高分子電解質膜中を移動するプロトンに伴って移動する水(以下、プロトン同伴水という)の量と、カソードの電極反応により生成し凝縮する生成水の量とが多くなるため、これらの水がカソードから外部に速やかに排出されず、カソードの触媒層内の空隙部がこれらの水により閉塞されてしまう現象、いわゆるフラッディングの現象が起こり易く、安定した高い電池出力を継続的に得ることが困難であった。

【0009】本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、カソードにおける酸素還元反応過電圧が十分に低減されると共にフラッディングの発生が十分に防止され、高い電池出力を起動初期から長期間にわたり安定して得ることのできる固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するべく鋭意研究を重ねた結果、カソードの触媒層を複数の層から構成し、高分子電解質膜に接する最内部の触媒層に含有されているイオン交換樹脂であるスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体の比抵抗の値と、ガス拡散層に接する最外部の触媒層に含有されているスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体の比抵抗の値とを変化させることにより、それぞれの触媒層のプロトン伝導性と排水性とをコントロールできることを見出し、本発明に到達した。

【0011】そこで、本発明は、アノードと、カソードと、アノードとカソードとの間に配置された高分子電解質膜とを有する固体高分子型燃料電池であって、カソードが、ガス拡散層と、当該ガス拡散層と高分子電解質膜との間に配置される複数の触媒層と、を備えており、高分子電解質膜に接する最内部の触媒層に含有されているスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体の比抵抗Xが13Ωcm以下であり、ガス拡散層に接する最外部の触媒層に含有されているスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体の比抵抗Yが13Ωcmよりも大きいこと、を特徴とする固体高分子型燃料電池を提供する。

【0012】このように最内部の触媒層の比抵抗Xの値を13Ωcm以下としつつ最外部の触媒層の比抵抗Yの値を13Ωcmよりも大きくすることで、最内部の触媒層と最外部の触媒層とのそれに対して異なる機能を明確に差別化して持たせることができる。

【0013】すなわち、最内部の触媒層には、比抵抗が小さいスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体（以下、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体という）を含有させることにより当該最内部の触媒層のプロトン伝導抵抗を効率よく低減させて反応サイトにおける酸素還元反応過電圧を低減させ、電極反応を速やかに進行させる機能を主として持たせることができる。一方、比抵抗が大きいスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体は、一般にイオン交換容量（以下、A_iという）が低くその含水状態を低く保持できるので、これを最外部の触媒層に含有させることにより、最外部の触媒層には、反応生成水やプロトン同伴水を外部へ効率よく排水する機能を主として持たせることができる。

【0014】その結果、高分子電解質膜の近傍の触媒層領域においては、酸素反応過電圧が低減されて多数の反応サイトが有効に利用されるので、（5）式の酸素還元

反応速度を増大させることができ電池の高出力密度化を図ることができる。一方、ガス拡散層の近傍の触媒層領域においては、反応生成水やプロトン同伴水をスムーズに外部に排水することができる、フラッディングの発生の防止を図ることができる。したがって、このように固体高分子型燃料電池を構成することにより、酸素還元反応に有利でありかつ良好な排水構造を有する触媒層を構築することができる。

【0015】ここで、Xの値が13Ωcmを超えると、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体のA_iが一般的に低くなるためその含水率が低くなり、酸素反応過電圧を十分に低減できないので電池出力が低下する。また、Yの値が、13Ωcm以下となると、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体の含水率が高くなつてその離水性が低くなるため、最外部の触媒層における排水性が低下し、フラッディングが発生し易くなる。

【0016】また上記と同様の観点から、X及びYの値が、それぞれ下記式（1）～（3）の条件：8≤X≤13…（1），13<Y≤15.5…（2），1≤（Y-X）≤7.5…（3）を同時に満たしていることが好ましい。このように、XとYの値を（1）及び（2）の条件を満たす範囲内において、（Y-X）の値を1Ωcm以上として、最内部の触媒層と最外部の触媒層とのそれに対して異なる機能をより明確に差別化して持たせることができる。

【0017】ここで、本発明におけるスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体の比抵抗とは、25°Cに保持した1mol/L硫酸水溶液中において測定されるスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体の比抵抗を示す。この測定方法を具体的に説明すると、先ず、1mol/L硫酸水溶液中に互いに平行となるように浸した2枚の白金板電極の間にスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体により形成した膜を挟み込み、この両電極間の電気抵抗を測定する。次に、この膜を電極板間から抜き取った硫酸水溶液のみの状態における両電極間の電気抵抗を測定し、この両測定値の差をもって膜の抵抗値とする。そして、この抵抗値を膜の膜厚で除すことにより膜の比抵抗を得る。

【0018】なお、比抵抗測定のための電源には、一般的に交流が使用される。直流を用いると、測定中に膜の両面に濃度差を生じてこれによる膜電位の生成や、膜-液界面の分極による誤差を生じるので好ましくない。更に、比抵抗の測定は、上記のように膜面を貫通する方向での測定と膜面に沿う方向での測定があるが、固体高分子型燃料電池においてプロトンは膜面を貫通する方向で伝導するため、以下の説明に用いる比抵抗の値は、全て膜面を貫通する方向で測定した値を使用している。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の固体高分子型燃料電池の好適な実施形態について詳細

に説明する。なお、以下の説明においては、同一又は相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

【0020】図1は、本発明の固体高分子型燃料電池の好適な実施形態にかかる単位セル及びセパレータを示す断面図である。この燃料電池FCは、アノード反応ガスとカソード反応ガスとを利用し、アノード8においては(4)式に、カソード5においては(5)式にそれぞれ示す電極反応を進行させ、全体として(6)式に示す全電池反応を進行させることにより電気エネルギーを発生する。

【0021】この燃料電池FCは、平板状の単位セルUCと、単位セルUCの両側に配置された2つのセパレータSP1とSP2とから構成されている。このセパレータSP1とSP2とはそれぞれカソード反応ガス流路9とアノード反応ガス流路10と形成するためのものである。更に、単位セルUCは、カソード5と、アノード8と、プロトン伝導性を有する高分子電解質膜PEMとから構成されている。

【0022】以下、図1に基づいて本実施形態の各構成要素の詳細について説明する。

【0023】高分子電解質膜PEMは、例えば、含フッ素重合体等の固体高分子材料によって形成されており、湿潤状態下で良好なイオン伝導性を示すイオン交換膜である。高分子電解質膜PEMを構成する固体高分子材料としては、スルホン酸型バーフルオロカーボン重合体、ポリサルホン樹脂、ホスホン酸基又はカルボン酸基を有するバーフルオロカーボン重合体等を用いることができる。中でも、スルホン酸型バーフルオロカーボン重合体が好ましく、商品としては例えば、ナフィオン(デュポン社製)、フレミオン(旭硝子社製)等が挙げられる。

【0024】一方、ガス拡散電極であるカソード5及びアノード8は、何れもガス拡散層4及びガス拡散層7と、これらのガス拡散層上に形成された触媒層3及びガス拡散層6とからなる。

【0025】ガス拡散層4及びガス拡散層7は、単セルUCに供給された燃料ガス又は空気を触媒層側に円滑かつ均一に供給すると共に、触媒層3及び触媒層6における(4)及び(5)式に示す電極反応によって生じる電荷を単セルUCの外部に放出させる役割や反応生成水や未反応ガス等を外部に放出する役割を担うものである。

ガス拡散層4及びガス拡散層7の構成材料としては、例えば、電子伝導性を有する多孔質体(例えば、撥水化剤とカーボン粉末とからなる層が表面に形成されたカーボンクロスやカーボンペーパー)が使用される。

【0026】燃料電池FCのカソード触媒層3は、(5)式に示す電極反応が起こる反応場となる。カソード触媒層3は、スルホン酸型バーフルオロカーボン重合体を被覆した表面積の大きな触媒担持カーボンブラック微粒子を主体として構成されている。図1に示すように、触媒層3は、高分子電解質膜PEM側に配置される

触媒層1と、ガス拡散層4側に配置された触媒層2とから構成されている。

【0027】触媒層1と触媒層2とは、高分子電解質膜PEMに接する触媒層1に含有されているスルホン酸型バーフルオロカーボン重合体の比抵抗Xが $13\Omega\text{cm}$ 以下であり、ガス拡散層に接する触媒層2に含有されているスルホン酸型バーフルオロカーボン重合体の比抵抗Yが $13\Omega\text{cm}$ よりも大きくなるようにして形成されている。

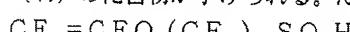
【0028】Xの値を $13\Omega\text{cm}$ 以下としYの値を $13\Omega\text{cm}$ よりも大きくなることにより、触媒層1においては(5)式で示される酸素還元反応の過電圧を十分低減し得るプロトン伝導性を確保することができる。そのため、特にカソードのターフェル領域における分極特性が向上し、その結果電池出力が向上することになる。

【0029】ここで、触媒層1中の水量、すなわち、高分子電解質膜PEM中を移動してくるプロトン同伴水の凝縮分と高分子電解質膜PEMと触媒層1との界面から触媒層1の厚さ方向に向けて移動しながら累積される反応生成水とを合わせた水量は、反応生成水の累積分が少ない分だけ触媒層2中の水量に比較して少量であり、触媒層1は触媒層2程の排水性を備える必要はない。先にも述べたように、一般に比抵抗の小さなスルホン酸型バーフルオロカーボン重合体はその含水率が高くなるが、上記の理由から触媒層1においては比抵抗の小さなスルホン酸型バーフルオロカーボン重合体を含有させても層内のガス拡散性に大きな支障はきたさない。しかも、高分子電解質膜PEM近傍ではカソード3からアノード8への水の濃度勾配を駆動力とする逆拡散水もあるため、さらに排水の負担は軽減されることになる。

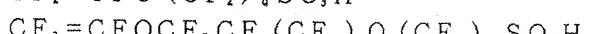
【0030】一方、触媒層2においては触媒層2に比較して比抵抗の大きなスルホン酸型バーフルオロカーボン重合体を含有させており、このようなスルホン酸型バーフルオロカーボン重合体は一般に含水率を低く保持できるので触媒層3全体の反応生成水の累積分とプロトン同伴水の凝縮分とを効率よく外部に排出できる排水性を確保することができる。そのため、フラッディングの発生が十分に防止されるので、主として触媒層1において達成される高い電池出力を起動初期から長期間にわたり安定して出力することができる。

【0031】また、触媒層1及び触媒層2に含有されるスルホン酸型バーフルオロカーボン重合体は、触媒層1及び触媒層2内において長期間化学的に安定でかつ速やかなプロトン伝導を可能にする。例えば、スルホン酸型バーフルオロカーボン重合体としては、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位と $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{(OCF}_2\text{CFZ)}_n-\text{O}_p-\text{(CF}_2)_n-\text{SO}_3\text{H}$ で表されるフルオロビニル化合物に基づく重合単位(式中、mは0~3の整数、nは1~12の整数、pは0又は1であり、ZはF又は CF_3 である)とかなる共重合体が好ましい。

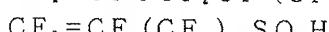
【0032】上記フルオロビニル化合物の好ましい例としては、以下(i)～(iv)の化合物が挙げられる。た



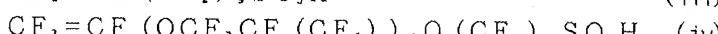
(i)



(ii)



(iii)



(iv)

なお、上記共重合体には、ヘキサフルオロプロピレン等の含フッ素オレフィン又はバーフルオロ(アルキルビニルエーテル)に基づく重合単位が、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位の25質量%以下であればテトラフルオロエチレンに基づく重合単位と置き換わって含まれていてもよい。

【0033】触媒層1には比抵抗が13Ωcm以下のスルホン酸型バーフルオロカーボン重合体を使用するが、このようなスルホン酸型バーフルオロカーボン重合体としては、そのA_rが1.0～1.6ミリ当量/g乾燥樹脂(以下、meq./gとする)であることが好ましい。また、触媒層2には比抵抗が13Ωcmよりも大きなスルホン酸型バーフルオロカーボン重合体を使用するが、このようなスルホン酸型バーフルオロカーボン重合体としても、そのA_rが1.0～1.6ミリ当量/g乾燥樹脂(以下、meq./gとする)であることが好ましい。

【0034】先にも述べたように、一般にスルホン酸型バーフルオロカーボン重合体はA_rが大きいほど高い含水率を有し、スルホン酸型バーフルオロカーボン重合体のイオン伝導性及び水素や酸素等の反応ガス透過性が大きくなる。A_rの値が1.0 meq./g未満となると、触媒層中の三相界面面積すなわち反応サイトが著しく減少するため十分な電池出力を得ることが困難になる傾向がある。一方、A_rの値が1.6 meq./gを超えると、スルホン酸型バーフルオロカーボン重合体中のイオン交換基の密度が増大し、触媒層1及び触媒層2における排水性が低下してフラッディングが発生し易くなる。また、A_rの値は、上記と同様の観点から、1.1～1.4 meq./gであることがより好ましい。

【0035】更に、高分子電解質膜PEMの近傍に反応サイトの密度の高い領域を局在化させると共にプロトン伝導抵抗を低減する観点と、その反応サイトの密度の高い領域に十分に反応ガスを供給し得る反応ガス経路を確保する観点と、この領域から水を効率よく排水してフラッディングを確実に防止する観点とから、触媒層1の厚みは10μm以下であることが好ましい。触媒層1の厚みが10μmを超えると、プロトン伝導抵抗が増大し、酸素還元反応過電圧が大きくなつて電池出力が低下してしまう傾向が大きくなる。また、触媒層1の厚みは上記の観点から4～8μmであることがより好ましい。

【0036】また、触媒層1に十分な反応ガスを供給し得るガス拡散経路を有すると共に触媒層3全体の厚み方向に累積された生成水等の水を外部に効率よく排水する

* ただし、下記式中、qは1～8の整数、rは1～8の整数、sは1～8の整数、tは1～3の整数を示す。

10 という観点から、触媒層2の厚みは20μm以下あることが好ましい。触媒層2の厚みが20μmを超えると、ガス拡散性が低下して電池出力が低下してしまう傾向が大きくなる。また、触媒層2の厚みは上記の観点から5～15μmであることがより好ましい。

【0037】更に、触媒層1及び触媒層2のそれにおける細孔径0.1μmを超える細孔の細孔容積は、0.4～1.0mL/gであることが好ましい。気体を構成する分子は絶えずランダムな運動をしているが、ある頻度で分子同士の衝突を繰り返している。この一回あたりに走行する距離よりも細孔の孔径が大きければ、ガスの透過に影響を与えるにないが、この距離より小さくなると細孔内のガス透過が抑制される。これは、気体分子と細孔壁の相互作用が高い場合にはより顕著となる。

【0038】分子運動論より、気体中の分子が一つの衝突から次の衝突までに走行する平均距離平均自由行程(又は平均自由行路)を計算することができ、通常、酸素、水などの平均自由行程は約0.05μm程度である。したがって、細孔の孔径がこの2倍以上の0.1μmより大きなものの割合が高い程、これらのガス分子が細孔壁に衝突する頻度が減り、結果的にガスの透過性が高まるものと考えられる。なお、以下の説明においては、細孔径が0.1μmを超える細孔から構成されたガス拡散性と排水性に優れた空隙部を「ガス拡散有効空隙部」という。触媒層1及び触媒層2におけるガス拡散有効空隙部の細孔容積を上記の範囲とすることで、触媒層1及び触媒層2における反応ガスのガス拡散性を十分に確保することができる。

【0039】触媒層1及び触媒層2におけるガス拡散有効空隙部の細孔容積が、0.4mL/g未満となると、触媒層1及び触媒層2における反応ガスのガス拡散性を十分に確保することが困難となる傾向がある。特に燃料電池FCを高電流密度領域において作動させる場合、反応サイトへの反応ガスの十分な供給が困難となり電池出力が低下してしまう傾向がある。一方、このガス拡散有効空隙部の細孔容積が、1.0mL/gを超えると各触媒層の機械的強度が著しく低下するとともにイオン伝導抵抗の増大が著しく大きくなつてしまふ傾向がある。また、この触媒層1及び触媒層2におけるガス拡散有効空隙部の細孔容積は、上記と同様の観点から、0.4～0.6mL/gであることがより好ましい。

【0040】また、触媒層1及び触媒層2のそれにおける全細孔容積に対するガス拡散有効空隙部の細孔容積の割合は、50～75vol.%であることが好まし

い。これにより各触媒層内において高いガス拡散性を確保することができ、高出力を安定して得ることが可能になる。全細孔容積に対するガス拡散有効空隙部の細孔容積の割合が、50 v o l. %未満であると、触媒層1及び触媒層2における反応ガスのガス拡散性を十分に確保することが困難となる傾向がある。一方、全細孔容積に対するガス拡散有効空隙部の細孔容積の割合が、75 v o l. %を超えると、各触媒層の機械的強度が著しく低下するとともにプロトン伝導抵抗の増大が著しく大きくなってしまう傾向がある。

【0041】更に、ガス拡散有効空隙部を構成する細孔の細孔径は、0.1～200 μmであることが好ましい。各触媒層においてこのような細孔径を有する細孔の細孔容積の割合を全細孔容積に対して50～75 v o l. %とすることにより各触媒層において高いガス拡散性と反応表面積を両立させる上で好ましい。ガス拡散有効空隙部を構成する細孔のうち200 μmを超える大きな細孔径を有する細孔の割合が高くなると電極の厚みが厚くなり、ガス拡散距離、電子伝導性の点で不利となる。

【0042】触媒層3中に含有される金属触媒としては、固体高分子型燃料電池の運転温度が100°C以下であることが多いことと、触媒担持カーボン微粒子に被覆されるスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体が強酸性であることから、反応活性及び安定性に優れる白金又は白金合金の微粒子が使用される。また、白金合金としては、金、コバルト、クロム、ニッケル、鉄、モリブデン、タンクスチタン、アルミニウム、ケイ素、レニウム、亜鉛、及びスズからなる群から選ばれる1種以上の金属と白金との合金又は金属間化合物を含有するものを使用することができる。

【0043】この白金合金触媒を製造する際の白金と合金化させる金属の化合物としては、塩化物、臭化物などのハロゲン化物、メトキシド、エトキシドなどのアルコキシド、酸化物、硝酸塩、硫化物などがあり、幅広く使用することができる。合金化処理の方法としては、担体上の金属粒子の粒子径と分散状態に依存するが、不活性ガス雰囲気下において600～900°Cの温度で熱処理を行い合金化を図ることが好ましい。

【0044】白金粒子又は白金合金の粒子径は、高活性を得るために1～20 nmであることが好ましい。粒子径が1 nm未満であると粒子が容易に凝集又は溶解・再析出を引き起こし粒子増大が起こる。一方、粒子径が20 nmを超えると金属触媒の使用量に対して表面積が相対的に小さくなるので、十分な触媒活性を得ることができない。また、白金粒子又は白金合金の粒子径は、このような観点から、1.2～5 nmであることがより好ましい。

【0045】また、金属触媒の担持量は、金属触媒と担体を合わせた全触媒質量に対する金属触媒の質量が20

10

20

30

40

50

～70%であることが好ましい。この値が20%未満であると各触媒層中の触媒量が不十分となり高電流密度領域において十分な電池電圧を得ることができない。また、この値が70%を超えると比表面積の大きな担体を使用しても触媒金属の担持量が高いので触媒金属間での凝集を起し易く活性が低下する恐れがある。

【0046】金属触媒として白金合金を使用する場合、その組成は白金が30～90原子%、合金化する金属が10～70原子%であることが好ましい。白金が30原子%未満となると酸素還元反応の活性が低下してしまう傾向が大きくなる。一方、白金が90原子%を超えると合金化する金属の割合が減少し合金化による効果を得ることができなくなる傾向が大きくなる。更に、触媒のカーボン担体としては既知のカーボン材料を使用することができる。特に、チャンネルブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック、アセチレンブラックなどのカーボンブラック、活性炭などが好ましく使用される。

【0047】一方、燃料電池FCのアノード8の触媒層6も、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体を被覆した表面積の大きな触媒担持カーボンブラック微粒子により構成されている。アノード8の触媒層6は、上記(4)式に示す電極反応を進行させる役割を担う。金属触媒として白金を使用した場合(4)式で表されるアノード8における水素酸化反応の過電圧は非常に小さいため、アノード8の触媒層はカソード5の触媒層3と同様の構成を適用する必要はなくその構造は特に限定されない。例えば、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体としては、カソードにおいて説明した重合単位を有するものを使用してもよい。

【0048】なお、触媒層3及び触媒層6には、必要に応じて撥水化剤を含有させてもよい。特に、触媒層3中に撥水化剤を含有させることは、触媒層3中の排水性を向上させることができ、フラッディングの抑制効果が高まるので好ましい。ただし、撥水化剤は絶縁体であるためその量は少量であるほど望ましく、その添加量は0.01～1.5質量%が好ましい。このような撥水化剤としては、ポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEという)や溶媒に可溶な含フッ素樹脂等が使用できる。

【0049】このようなガス拡散層と触媒層とからなるカソード5とアノード8の形成方法は特に限定されるものではなく、例えば、以下のような形成方法にしたがって製造される。

【0050】先ず、触媒層形成インクを調製する。次に、この触媒層形成インクを、高分子電解質膜PEM、或いは撥水化剤とカーボンとからなる層が表面に形成されたカーボンクロス等のガス拡散層となる材料表面に、噴霧、塗布、濾過転写するなどして、高分子電解質膜PEM、或いはガス拡散層となる材料表面上に所定の構造を有する触媒層を厚さが均一になるように形成する。

【0051】次に、触媒層を形成した高分子電解質膜PEM

EMとガス拡散層となる材料との接合、或いは、高分子電解質膜P EMと触媒層を形成したガス拡散層となる材料との接合を行う。上記の両者の接合は、例えば、ホットプレスやロールプレスにより行ってもよい。このとき、特開平7-220741号公報等に開示されているように、特殊な接着剤を用いて非加熱により両者を接合させてもよい。また、予め用意したPTFEやポリエチレンテレフタレートなどの基材平板上に触媒層を塗布等により形成した後、これを高分子電解質膜P EMにホットプレスにより転写する、いわゆる転写法を用いてもよい。このようにして、カソード5、アノード8、及び単位セルUCが完成する。

【0052】ここで、二層構造の触媒層3の形成を行う場合には、例えば高分子電解質膜P EM上にカソード形成用の触媒層形成インクを直接二回塗布することによって行ってもよい。この場合には、一回目の塗布は、触媒層1を形成する工程となり、二回目の塗布は、触媒層2を形成する工程となる。更に、上記の触媒層形成インクの粘度は、電極の形成方法により好みの範囲が異なり、数十cP程度の分散液状のものから2万cP程度のペースト状のものまで、広い粘度範囲のものが使用できる。粘度を調節するために、触媒層形成インクには増粘剤や希釈溶媒が含まれていてもよい。

【0053】以上、本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

【0054】例えば、上記の実施形態においては、二層の触媒層構造を有するカソードを備えた固体高分子型燃料電池について説明したが、本発明の固体高分子型燃料電池はこれに限定されるものではなく、三層以上の触媒層構造を有するカソードを備えるものであってもよい。

【0055】この場合には、複数の触媒層にそれぞれ含有されているスルホン酸型バーフルオロカーボン重合体の比抵抗が、最内部の触媒層から最外部の触媒層にかけて増加していくようになっていくことが好ましい。このように、最内部の触媒層から最外部の触媒層にかけてそれぞれの触媒層中のスルホン酸型バーフルオロカーボン重合体の比抵抗に傾斜を設けることにより、最内部の触媒層と最外部の触媒層とが、それぞれに意図された効率の良い電極反応の役割と効率の良い排水の役割を効果的に発揮することができる。

【0056】また、上記の実施形態においては、単位セルのみの構成を有する固体高分子型燃料電池について説明したが、本発明の固体高分子型燃料電池はこれに限定されるものではなく、単位セルを複数積層したいわゆるスタック構造を有するものであってもよい。

【0057】更に、上記の実施形態においては、単位セルとしていわゆる電極・膜接合体について説明したが、本発明の固体高分子型燃料電池はこれに限定されるものではない。例えば、熱処理によりアノードとカソードと

をそれぞれ高分子電解質膜に接合させず、高分子電解質膜に対してアノードとカソードとを当該高分子電解質膜に接触させ、高分子電解質膜に対するアノードとカソードとのそれぞれの接触抵抗が最小値となるようにして、高分子電解質膜をアノードとカソードとで外側から力学的に加圧した状態で挟持させてもよい。

【0058】更に、上記の実施形態においては、アノード反応ガスとして水素を主成分とするガスを用いる場合の固体高分子型燃料電池について説明したが、本発明の固体高分子型燃料電池はこれに限定されるものではなく、例えば、アノード反応ガスとしてメタノールをアノードに直接導入する構成のものであってもよい。

【0059】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明の固体高分子型燃料電池の内容を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下に示す実施例及び比較例の固体高分子型燃料電池について、カソードの触媒層の構造の特徴を示すスルホン酸型バーフルオロカーボン重合体の比抵抗、層厚、ガス拡散有効空隙部の細孔容積、及びその全空隙部に対する割合を表1に示す。

(実施例1) 実施例1の単位セルは、以下に説明する手順により作製した。先ず、触媒層形成インクAとして、40質量%白金担持カーボン微粒子1.4gを、比抵抗が8.5Ωcmであるスルホン酸型バーフルオロカーボン重合体の6%エタノール溶液10g中に分散させ、更にイオン交換水8gを添加した液を調製した。また、触媒層形成インクBとして、比抵抗が14.4Ωcmであるスルホン酸型バーフルオロカーボン重合体を用いた以外は触媒層形成インクAと同様の組成の液を調製した。

【0060】次に、カソードのガス拡散層として、撥水性カーボンクロス(綿維織布)を撥水性カーボン粉末層(カーボンブラックとPTFEの混合物)で目詰めした厚さ300μmのものを用意した。また、高分子電解質膜として、スルホン酸型バーフルオロカーボン重合体(商品名:フレミオンHR、旭硝子社製、 $A_g = 1.10 \text{ meq. / g}$ 、乾燥膜厚50.0μm)を用意した。更にアノードとして、市販のガス拡散電極(商品名:ELAT、E-TEK社製、白金の担持量:0.5mg/cm²、層厚:400μm)を用意した。

【0061】次に、触媒層形成用の触媒層形成インクBを上記カーボンクロスの撥水性カーボン粉末層側に層厚が8μmとなるように1回塗布して乾燥させてガス拡散層側の触媒層とした。次に、その上に触媒層形成インクAを層厚が7.0μmとなるように1回塗布して乾燥させて高分子電解質膜側の触媒層としガス拡散電極を作製した。次に、作製したガス拡散電極は、アノード、カソードともに、有効電極面積が25cm²となるように切り出した。

【0062】上記のようにして作製した、アノード、カ

ソードと、高分子電解質膜を、以下のようにして接合し、いわゆる電極・膜接合体（単位セル）を作製した。すなわち、カソード及びアノードを触媒層形成インクが塗布された面を内側に向けて対向させ、その間に高分子電解質膜を挟み込んだ状態でホットプレスを行い接合させた。ここで、作製したカソード用ガス拡散電極について、担持された白金の量は 0.5 mg/cm^2 であり、水銀ボロシメータにより測定した触媒層内のガス拡散有効空隙部の細孔容積は 1.5 mL/g 、ガス拡散有効空隙部の全細孔容積に対する割合は 70 vol. \% であった。
10

（実施例2及び比較例1～4）先ず、触媒層形成インクC～Fとして、比抵抗がそれぞれ $14.9 \Omega \text{ cm}$ 、 $9.1 \Omega \text{ cm}$ 、 $7.0 \Omega \text{ cm}$ 、 $12.5 \Omega \text{ cm}$ であるスルホン酸型バーフルオロカーボン重合体を用いた以外は触媒層形成インクAと同様の組成の液を調製した。次に、実施例1と同様にして表1に示すカソード触媒層構造を有する電極・膜接合体を得た。

【電池特性試験】上記の実施例1及び2、比較例1～4の単位セル（電極・膜接合体）にセパレータを装着して測定セルとし、カレントバルスジェネレータ（高砂製作所社製、FK400L及びEX750L）を用いてカレントインタラプタ法による電池特性試験を行った。測定条件は、水素導入口圧力； 0.15 MPa （絶対圧力）、空気導入口圧力； 0.15 MPa （絶対圧力）、測定セルの作動温度； 8°C とし、作動前の開回路電圧を測定し、その後、電流密度； 1.0 A/cm^2 における測定セルの分極特性の 1000 時間にわたる経時変化を測定した。なお、この作動条件において水素利用率が 70% 、空気利用率が 40% となにより水素ガス及び空気の流量を調節した。これらの各測定セルの試験結果を表1に示す。
20

【0063】ここで、表1に示す作動前の開回路電圧の値は（5）式で表されるカソードの反応が平衡状態にあるときの交換電流密度の大きさを反映しているとみなせるので、各測定セルの作動前の開回路電圧の値を比較することにより、（5）式の反応が平衡状態にあるときの酸素還元反応の過電圧の大きさを評価することができる。また、電流密度； 1.0 A/cm^2 における端子間電圧の値からは、酸素及びプロトンの拡散律速の影響（すなわちこれらの濃度過電圧）を含んだより実用的な作動条件（電池電圧条件）の下での過電圧の大きさを評価することができる。
40

【0064】なお、表1においてY-Xの値は、二層構造を有するカソードの触媒層における、ガス拡散層側の触媒層に含有されているスルホン酸型バーフルオロカーボン重合体の比抵抗Yと高分子電解質膜側の触媒層に含有されているスルホン酸型バーフルオロカーボン重合体の比抵抗Xとの差を示す。また、 ΔV の値は、起動初期（測定開始から約250分後）の測定セルの電池電圧
50

（端子間電圧）と、 1000 時間経過後の各測定セルの電池電圧との差を示す。

【0065】

【表1】

カソード触媒層		電池特性					
		開回路電圧/mV	起動初期の電池電圧/mV at 1.0A·cm ⁻²	1000h後の電池電圧/mV at 1.0A·cm ⁻²			
高分子電解質膜側	ガス拡散層側	ガス拡散層の触媒層	ガス拡散層の触媒層	ガス拡散層有効空隙部の細孔容積/mL·g ⁻¹	ガス拡散層有効空隙部の細孔容積/mL·g ⁻¹	ガス拡散層有効空隙部の細孔容積/mL·g ⁻¹	ガス拡散層有効空隙部の細孔容積/mL·g ⁻¹
スルホン酸型バーフルオロカーボン重合体の比抵抗X / $\Omega \text{ cm}$	スルホン酸型バーフルオロカーボン重合体の比抵抗Y / $\Omega \text{ cm}$	Y-X	Y-X	ガス拡散層有効空隙部の細孔容積/vol. %	ガス拡散層有効空隙部の細孔容積/vol. %	ガス拡散層有効空隙部の細孔容積/vol. %	ガス拡散層有効空隙部の細孔容積/vol. %
実施例1	8.5	7.0	14.4	8.0	5.9	1.5	70.0
実施例2	12.5	8.0	14.9	10.0	2.4	1.1	60.0
比較例1	8.5	10.0	8.5	10.0	0.0	1.2	55.0
比較例2	14.4	12.5	14.4	12.5	0.0	1.6	38.0
比較例3	14.4	10.0	14.9	10.0	0.5	0.3	26.0
比較例4	8.5	8.0	9.1	10.0	0.6	0.7	35.0
				900	900	560	470
						640	10
						630	10
						510	60
						480	50
						450	60
						470	90

【0066】

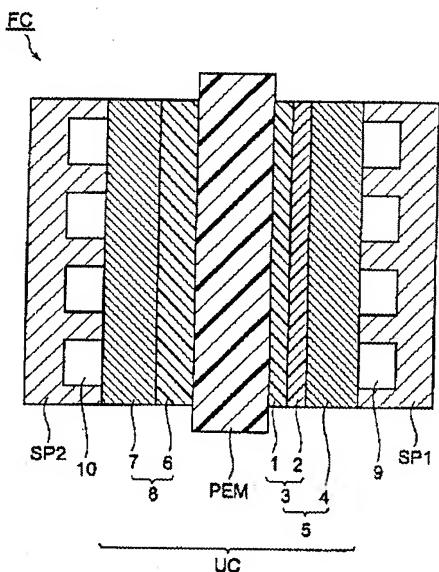
【発明の効果】以上説明したように、本発明の固体高分子型燃料電池によれば、反応サイト近傍のプロトン伝導抵抗を効果的に低減できる。同時に、反応サイトへの反

応ガスの供給を長期間にわたり保持することのできる良好な排水構造を有する触媒層を構築することが可能となる。そのため、カソードにおける酸素還元反応過電圧が十分に低減されるとともにフラッディングの発生も防止される。したがって、本発明によれば、高い電池出力を起動初期から長期間にわたり安定して得ることのできる固体高分子型燃料電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による固体高分子型燃料電池の好適な*

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 柳沢 栄治

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS03 EE17 HH00 HH03

HH05 HH06

5H026 AA06 CC03 EE18

*一実施形態を示す模式断面図である。

【符号の説明】

1…高分子電解質膜側の触媒層、2…ガス拡散層側の触媒層、3…カソード触媒層、4…ガス拡散層、5…カソード、6…アノード触媒層、7…ガス拡散層、8…アノード、9…カソード反応ガス流路、10…アノード反応ガス流路、FC…燃料電池、PEM…高分子電解質膜、SP1, SP2…セバレータ、UC…単位セル。